Ueber das Isotriazol

und

Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Otto Baltzer

aus Diez a. d. Lahn

Assistent am chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

München 1890.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Ueber das Isotriazol

und

Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der

Kgl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Otto Baltzer

aus Diez a. d. Lahn

Assistent am chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München

München 1890.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Hans Freiherr von Pechmann, auf dessen Anregung und unter dessen freundlicher Leitung vorliegende Arbeit entstanden ist, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das Interesse, welches er meinen Arbeiten schenkte, meinen besten Dank auszusprechen.

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Einleitung.

Experimenteller Theil.

I. Dimethyl-n-phenyl-i-Triazol.

1. Acetylhydrazoxim des Diacetyls . . . . . 14—15
2. Dimethyl-n-phenyl-i-Triazol . . . . . 15—16
3. Dinitrodimethyl-n-phenyl-i-Triazol . . . . . 17—19
4. Methyl-n-phenyl-i-Triazolcarbonsäure . . . . . 19—20
5. n-Phenyl-i-Triazoldicarbonsäure . . . . . 20—23

II. Methylaethyl-n-phenyl-i-Triazol.

1. Acetylhydrazoxim des Acetylpropionyls 23
2. Methylaethyl-n-phenyl-i-Triazol . . . . . 24—25
3. Dinitromethylaethyl-n-phenyl-i-Triazol 25
4. Oxydation des Methylaethyl-n-phenyl-i-Triazols . 25—26

III. i-Triazol.

1. Mononitro-n-phenyl-i-Triazolcarbonsäure . . 28—30
2. Amido-n-phenyl-i-Triazolcarbonsäure . . . . . 30—32
3. i-Triazolcarbonsäure . . . . . 33—38
4. i-Triazol . . . . . 38—41
5. Benzoyl-i-Triazol . . . . . 43—45

Einleitung.

Unter sämmtlichen Elementen ist bekanntlich der Kohlenstoff durch die Eigenthümlichkeit ausgezeichnet, sich ketten- und ringförmig aneinander lagern zu können. Die Anzahl der Verbindungen, die durch Sättigung der noch freien Affinitäten dieser Kohlenstoffreihen durch andere Elemente entstehen, ist eine überaus grosse.

Solche Verkettungen gleicher Atome treten nur noch bei wenigen anderen Elementen und da nur in geringer Anzahl auf. Es sind besonders der Stickstoff und der Schwefel, die diese Eigenthümlichkeit, wenn auch in geringerem Maasse, besitzen. Der Schwefel liefert in dieser Weise die Disulfide der Kohlenwasserstoffe, die Di- bis Pentasulfide der Alkalien und die Thionsäuren.

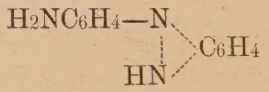
Soweit heute bekannt ist, lagern sich nicht mehr wie zwei neben einander stehende Schwefelatome zwischen Kohlenwasserstoffreste, dagegen können drei resp. vier Stickstoffatome dazwischen treten. Die Anzahl der Verbindungen, die auf diese Weise entstehen, ist im Vergleich mit den analogen des Schwefels ziemlich gross, mit denen des Kohlenstoffs jedoch sehr klein.

Man kann bei diesen Stickstoffverbindungen wie bei dem Kohlenstoff offene und geschlossene Ketten unterscheiden. Verbindungen, welche zu den ersteren gehören, sind längere Zeit bekannt und bereits eingehender erforscht, dagegen sind Körper der letzteren

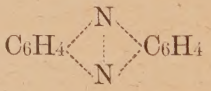
Art mit Ausnahme des Diazobenzolimids [1]), in welchem bekanntlich ein Ring von drei Stickstoffatomen angenommen wird, erst in neuerer Zeit dargestellt und noch wenig untersucht worden.

Den einfachsten Fall, die Verkettung von zwei Stickstoffatomen mit einem Kohlenstoffatom zu einem Ring, sehen wir in dem von Curtius dargestellten Diazoessigester.[2])

Einen Ring aus zwei Kohlenstoffen und zwei Stickstoffen enthalten die Indamine, deren einfachster Vertreter, das Phenylenblau, folgende Formel besitzt:



Die den Indaminen nahe stehenden Phenazine haben zwei Ringe aus zwei Stickstoff- und vier Kohlenstoffatomen. Das einfachste Phenazin hat die Formel

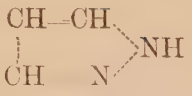


Die von Knorr entdeckten Pyrazole[3]), deren Muttersubstanz, das freie Pyrazol[4]), E. Buchner erst kürzlich dargestellt hat, enthalten einen Ring aus zwei Stickstoffen und drei Kohlenstoffen, das Cinnolin[5]) vermuthlich einen solchen aus zwei Stickstoff- und

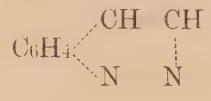
---

[1]) Ann. 137, 65.
[2]) Ber. 16, 2230; 17, 953; 18, 1283.
[3]) Ber. 16, 2597; Ann. 238, 137.
[4]) Ber. 22, 842; 22, 2165.
[5]) Ber. 16, 677; 17, 729.

vier Kohlenstoffatomen. Dem Pyrazol kommt die Formel



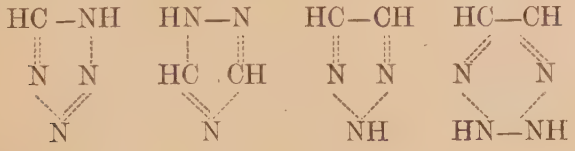
dem Cinnolin die Zusammensetzung



zu.

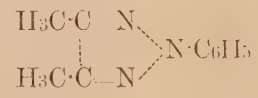
Geschlossene Ketten mit drei resp. vier mit einander verbundenen Stickstoffatomen sind bisher nur wenige erhalten worden. Am längsten bekannt ist das oben erwähnte von Griess dargestellte Diazobenzolimid [1]).

In neuester Zeit haben Bladin das Tetrazol mit vier und das Triazol mit drei Stickstoffatomen, von denen bei letzterem allerdings nur zwei direct gebunden sind, und H. v. Pechmann das Isotriazol mit drei und das Osotetrazol mit vier Stickstoffen dargestellt. Den vier letzten Verbindungen, dem Tetrazol [2]), dem Triazol [3]), dem Isotriazol [4]) und dem Osotetrazol [4]) kommen folgende Formeln zu:

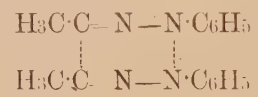


[1]) Ann. 137, 65; Ber. 190, 92.
[2]) Ber. 18, 1549; 18, 2907; 19, 2604.
[3]) Ber. 18, 1545.
[4]) Ber. 21, 2754—2762.

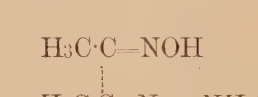
Zweck dieser Arbeit ist, unsere Kenntnisse von den letztgenannten beiden Körpergruppen zu vermehren. Der Stand derselben, soweit sie sich auf das Isotriazol erstrecken, war bei Beginn dieser Untersuchung folgender. Das erste Isotriazol, das Dimethyl-n-phenyl-i-triazol [1])



war von H. v. Pechmann durch Kochen des Dimethyl-n-diphenyl-osotetrazols [1])



mit Salzsäure, später auch aus dem Hydrazoxim des Diacetyls [1])



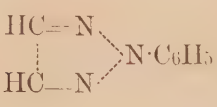
durch Abspaltung von Wasser mittels Phosphorpentachlorid dargestellt worden. Auf analoge Weise wurde das Methylphenyl-i-triazol [2]) erhalten.

Die Oxydation desselben mit Permanganat führte zu der Phenyl-i-triazolcarbonsäure.

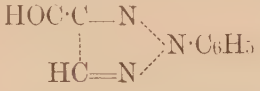
[1]) Ber. 21, 2754—2762.

[2]) Der Kürze halber wird im Text ferner statt n-Phenyl-i triazol etc. nurmehr Phenyl-i-triazol gesagt werden.

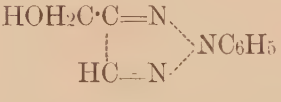
die durch Kohlensäure-Abspaltung in Phenyl-i-triazol übergeht.



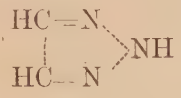
Die angeführte Säure wurde kurz darauf von H. v. Pechmann und Jonas direct und in vorzüglicher Ausbeute aus dem Hydrazon des Dinitroacetons dargestellt [1]). Bei diesem Verfahren entsteht das Oxim des Phenyl-i-triazaldehyds



als Nebenproduct. Dasselbe gab beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure den Aldehyd, der mit Kalilauge behandelt, neben Phenyl-i-triazolcarbonsäure den Phenyl-i-triazylalcohol [1]) gab.



Die drei letzten Derivate sind von H. v. Pechmann und Jonas eingehender untersucht worden. Da noch weitere Abkömmlinge des Isotriazols zu erwarten waren, so stellte ich mir die Aufgabe, die von H. v. Pechmann begonnenen Untersuchungen fortzuführen und event. zum einfachen Isotriazol



zu gelangen.

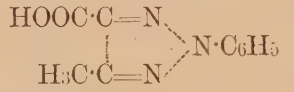
Wie man aus dem folgenden experimentellen Theil ersieht, ist es mir thatsächlich gelungen, die Zahl der

[1]) Inaugural-Dissertation von Jonas. Erlangen 1890.

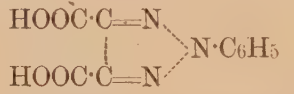
bisher bekannten Derivate des Isotriazols um folgende zu vermehren und auch das einfache Isotriazol darzustellen.

Durch Nitriren des Dimethylphenyl-i-triazols wurde das Dinitrodimethylphenyl-i-triazol

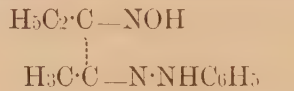
durch Oxydation die Methylphenyl-i-triazolmonocarbonsäure



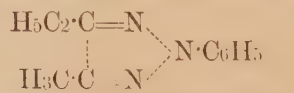
und die Phenyl-i-triazoldicarbonsäure erhalten.



Vom Hydrazoxim des Acetylpropionyls [1]) ausgehend



gelangte man zum Methylaethylphenyl-i-triazol



das beim Nitriren ebenfalls ein Dinitroprodukt, beim Oxydiren neben sehr geringen Mengen der zweibasischen Säure die Methylphenyl-i-triazolmonocarbonsäure gab.

Um zum einfachsten Isotriazol zu gelangen, waren zwei Wege möglich: der Aufbau aus einfacheren Verbindungen, oder der Abbau von Derivaten des Isotriazols. Letzteres Verfahren wurde gewählt, weil die

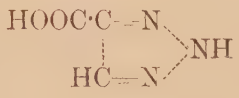
---

[1]) Inaugural-Dissertation von Otte, München 1889.

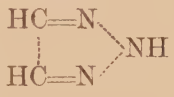
Phenyl-i-triazolcarbonsäure, welche ziemlich leicht in grösserer Menge herzustellen ist, zur Darstellung des Isotriazols besonders geeignet schien.

Die Phenyl-i-triazolcarbonsäure wurde nitrirt, die Nitrosäure

reducirt und die erhaltene Amidosäure mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydirt. Hierdurch wurde der Phenylrest zerstört und die Isotriazolcarbonsäure erhalten.



Aus dieser wurde das Isotriazol



durch einfaches Erhitzen dargestellt, indem die Säure wenige Grad über ihren Schmelzpunkt erwärmt, glatt in Isotriazol, das überdestillirt, und in Kohlensäure zerfällt.

Experimenteller Theil.

I. Dimethyl-n-phenyl-iso-triazol.

1. Acetylhydrazoxim des Diacetyls.

$$CH_3{\cdot}C{-}NO{\cdot}CO{\cdot}CH_3$$
$$\vdots$$
$$CH_3{\cdot}C{=}N{-}NHC_6H_5$$

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Dimethylphenyl-i-triazols, das Hydrazoxim des Diacetyls[1]) wurde nach dem Verfahren von H. v. Pechmann dargestellt und zunächst durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in das Acetylhydrazoxim verwandelt.

Nachdem das Hydrazoxim ein Tag an der Luft und dann noch einige Stunden auf dem Wasserbad getrocknet worden war, wurden je 50,0 mit 150,0 Essigsäureanhydrid von 50° übergossen und in demselben gelöst. Nach einigen Minuten trat die Acetatbildung unter Abscheidung des graubraunen Reactionsproduktes ein. Man stellte dann zur Abkühlung in kaltes Wasser und rührte stark um, da sonst die Ausbeute in Folge zu starker Erwärmung geringer geworden wäre. Das Reactionsproduct, das nach einigem Rühren zu einem dicken Brei erstarrt, wird noch einige Stunden stehen gelassen und dann das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser zersetzt. Nach einigen Stunden langem Stehen war dies geschehen und wurde dann die Acetylverbindung abgesaugt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

[1]) Ber. 21, 2754; 2997.

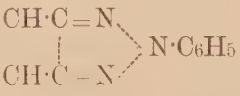
Ein Theil der Acetylverbindung wurde, um ihn zur Analyse zu reinigen, dreimal aus Eisessig und dann noch zweimal aus Alcohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man sie als schwach gelbliche bei 171° schmelzende Blättchen, die in Alcohol, Eisessig, Chloroform und Aether leicht löslich, in Wasser jedoch unlöslich sind.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,1378 Substanz gaben 0,3123 Kohlensäure und 0,0854 Wasser.
II. 0,2144 Substanz gaben 34,0 ccm Stickstoff bei 10° und 725 mm Druck

Berechnet für $C_{12}H_{15}N_3O_2$	Gefunden
C = 61,8 %	C = 61,8
H = 6,5 %	H = 6,9
N = 18,0 %	N = 18,2

2. Dimethyl-n-phenyl-iso-triazol.



Das Dimethylphenyl-i-triazol ist von H. v. Pechmann schon auf zwei verschiedene Weisen erhalten worden; einmal durch Kochen des Dimethylosotetrazols mit Salzsäure [1]), das andere Mal durch Behandlung einer Lösung des Hydrazoxims des Diacetyls in Chloroform mit Phosphorpentachlorid [1]).

Die Ausbeute bei beiden Verfahren beträgt nur etwa 20% des angewandten Hydrazoxims. Dieselbe steigt bedeutend, wenn man das Acetylhydrazoxim mit wenig Soda längere Zeit kocht. Hierdurch wird Essigsäure unter Bildung von Dimethylphenyl-i-triazol abgespalten, zu gleicher Zeit jedoch unter Wasseraufnahme ein Theil des Hydrazoxims zurückgebildet.

[1]) Ber. 21, 2758.

$$\begin{array}{l} CH_3{\cdot}C{=}N\,OCOCH_3 \\ \quad\vdots \qquad\quad H \\ CH_3{\cdot}C{=}N{\cdot}N{\cdot}C_6H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3{\cdot}C{=}NO\,COCH_3 \\ \quad\vdots \qquad H\,OH \\ CH_3{\cdot}C{=}N{\cdot}NHC_6H_5 \end{array}$$

Die rohe Acetylverbindung wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Soda und mit etwa der 15 fachen Menge Wasser in einem zur Hälfte gefüllten Rundkolben so lange gekocht, bis alles Acetylhydrazoxim flüssig war, was etwa vier Tage dauerte. Gegen das Ende des Kochens stösst die Flüssigkeit sehr heftig. Man treibt nun zunächst das gebildete i-Triazol mittels Wasserdämpfen über und behandelt das zurückgebliebene Hydrazoxim nochmals mit Essigsäureanhydrid und dann mit Soda. Das rohe mit den Wasserdämpfen übergetriebene Triazol wurde nach dem Verfahren von H. v. Pechmann durch Behandlung mit Permanganat gereinigt und dann einigemal im Vacuum fractionirt. Das Dimethylphenyl-i-triazol wurde hierbei als gelbliche Flüssigkeit erhalten, die bei längerem Stehen zu grossen hohlen Krystallen erstarrte, die an der Luft sofort durch die ganze Masse undurchsichtig und matt werden. Die Ausbeute betrug 29% des angewandten Hydrazoxims. Nähere Mittheilungen über das Dimethylphenyl-i-triazol: Berichte XXI 2759.

Das Acetylhydrazoxim für sich destillirt lieferte ebenfalls bedeutende Mengen i-Triazol. Es entstehen hierbei jedoch grössere Mengen von Anilin und Carbylamin als Nebenprodukte, wodurch die Ausbeute qualitativ und quantitativ geringer als beim Kochen mit Soda wird.

3. Dinitrodimethyl-n-phenyl-i-triazol.

Zur Charakterisirung des Dimethylphenyl-i-triazols wurde eine Nitroverbindung dargestellt.

H. v. Pechmann hatte eine solche durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure erhalten[1]), deren Schmelzpunkt bei 227° liegt. Wendet man an Stelle von rauchender Salpetersäure gewöhnliche an, so erhält man ein anderes bei 139° schmelzendes Nitroproduct, das, wie die Analysen ergaben, zwei Nitrogruppen enthält.

Zur Darstellung der Dinitroverbindung wurde das Dimethylphenyl-i-triazol portionenweise in ein Gemenge von 6 Theilen gewöhnlicher Salpetersäure und 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure eingetragen, wobei von selbst lebhafte Reaktion eintrat. Nach dem Erkalten wurde die klare Lösung mit Wasser versetzt und das abgeschiedene braungelbe Nitroproduct nach Auswaschen mit Wasser aus Alcohol umkrystallisirt. Das Dinitrodimethylphenyl-i-triazol wurde auf diese Weise als gelblichweisse Nadeln erhalten, die bei 139° schmelzen, und die in Alcohol und Essigsäure leicht löslich sind.

I. 0,2018 Substanz lieferten 0,3380 Kohlensäure und 0,0668 Wasser

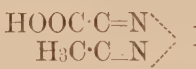
II. 0,2042 Substanz gaben 47.4 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 10° und 724 mm Druck.

Berechnet für $C_{10}H_9N_5O_4$	Gefunden
C = 45,6 %	C = 45,6
H = 3,4 %	H = 3,7
N = 26,6 %	N = 26,6

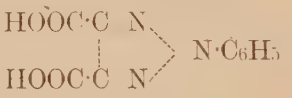
[1]) Ber. 21, 2760.

Oxydation des Dimethylphenyl-i-triazols.

H. v. Pechmann hat bereits gezeigt, dass die Oxydation eines alkylsubstituirten Phenyl-i-triazols mit Permanganat ziemlich gute Ausbeuten an Carbonsäure gibt. Auf diese Weise ist aus Methylphenyl-i-triazol die Phenyl-i-triazolcarbonsäure dargestellt worden. Die Oxydationsproducte des Dimethylphenyl-i-triazols sind noch nicht bekannt. Es entstehen bei der Oxydation desselben, wie man aus den Formeln ersieht, zwei Säuren: die Methylphenyl-i-triazolmanocarbonsäure:



und die Phenyl-i-triazoldicarbonsäure

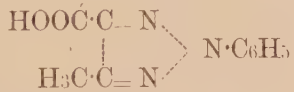


Zur Oxydation wurden 0,0 Dimethylphenyl-i-triazol mit etwas mehr als zur Oxydation von zwei Methylgruppen nöthigen Menge Permanganat in nicht zu stark alkalischer Lösung in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis das i-Triazol fast vollständig verschwunden war. Die Reaction wurde durch häufiges, starkes Umschütteln befördert. Um das Eindringen der Kohlensäure aus der Luft und also die Abstumpfung der Natronlauge zu verhindern, wurde der Kühler oben mit einem Bunsen'schen Ventil verschlossen. Das Durchsaugen von Luft, wie es sich bei der Oxydation von Methylphenyl-i-triazol als zweckmässig erwiesen hatte, wurde nicht für praktisch befunden, weil die Flüssigkeit nicht genügend in Bewegung gesetzt wird und zu viele i-Triazoldämpfe mit durch den Kühler gerissen werden.

Nach etwa zwölfstündigem Erhitzen waren nur noch Spuren von Triazol im Kühler zu sehen. Es

wurde desshalb die Oxydation unterbrochen und das überschüssige Permanganat mit Alcohol zerstört, der Braunstein abfiltrirt und mit Wasser ausgekocht. Die Filtrate wurden vereinigt und auf etwa 50 ccm eingedampft. Auf Zusatz von Säure schied sich eine weisse flockige Masse ab, die im Schmelzröhrchen, ohne zu schmelzen, verkohlte. Das ganze Verhalten der Niederschläge liess darauf schliessen, dass es aus einem Gemenge, vermuthlich von Methylphenyl-i-triazolmonocarbonsäure und Phenyl-i-triazoldicarbonsäure bestehe dies war auch in der That der Fall. Es gelang nicht die beiden Säuren durch Krystallisation oder durch Fällung mit Metallsalzen zu scheiden. Dagegen wurde eine fast vollständige Trennung auf folgende Weise erzielt. Aus der mit Alcohol entfärbten und concentrirten Lösung wurden die beiden Säuren mit rauchender Salzsäure, in der sie fast unlöslich sind, ausgefällt, abgesaugt und die anhängende Mineralsäure auf dem Wasserbad vertrieben. Dann wurde das Gemenge beider Säuren in möglichst wenig Soda gelöst und die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde fein gerieben und mehrmals mit Alcohol ausgekocht. Nach mehrstündigem Stehen des alcoholischen Filtrats wurden die ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt und zu dem in Alcohol unlöslichen Theil hinzugefügt.

4. Methylphenyl-i-triazolmonocarbonsäure.



Die alcoholische Lösung gab zur Trockne abgedampft einen Rückstand, der mit Wasser aufgenommen mit Salzsäure einen dicken weissen Niederschlag abschied. Derselbe war in Wasser nur sehr schwer, in Alcohol dagegen leicht löslich. Beim Umkrystallisiren

aus verdünntem Alkohol wurde die Säure in langen dünnen Nadeln erhalten, die bei 198°, ohne zu schäumen, schmelzen. Es war, wie die Analyse ergab, die Methylphenyl-i-triazolmonocarbonsäure.

I. 0,1088 Substanz gaben 0,2350 Kohlensäure und 0,0463 Wasser.
II. 0,2115 Substanz lieferten 38,2 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 11° und einem Druck von 724 mm.

Berechnet für $C_{10}H_9N_3O_2$	Gefunden
C = 59,1%	C = 58,9%
H = 4,4%	H = 4,7%
N = 20,7%	N = 20,8%

Aus kochendem Wasser krystallisirt die Methylphenyl-i-triazolcarbonsäure in langen, dünnen Fäden aus.

Von Salzen der Methylphenyl-i-triazolmonocarbonsäure wurden folgende dargestellt.

Das Kalksalz ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der concentrirten Lösung in kleinen Blättchen aus.

Das Bariumsalz verhält sich wie das Kalksalz, scheidet sich jedoch in kleinen Nädelchen ab.

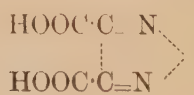
Das Zink- und das Cadmiumsalz sind auch in kochendem Wasser schwer löslich, ersteres scheidet sich amorph, letzteres in feinen Nadeln ab.

Das Silbersalz, das in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem etwas löslich ist, gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,2184 Substanz gaben, 0,0756 Silber.

Berechnet für $C_{10}H_8N_3O_2Ag$	Gefunden
Ag = 34,8%	34,6%

5. n-Phenyl-iso-triazoldicarbonsäure.



Der auf oben angegebene Weise erhaltene in Alcohol unlösliche Theil der Natronsalze der bei der Oxydation des Dimethylphenyl-i-triazols erhaltenen Säuren wurde in wenig Wasser gelöst und mit rauchender Salzsäure die Phenyl-i-triazoldicarbonsäure ausgefällt. Der pulvrige Niederschlag war in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, bei Gegenwart von starker Salzsäure aber fast unlöslich.

Die Phenyl-i-triazoldicarbonsäure wurde, um sie von Spuren anhängender Methylphenyl-i-triazolmonocarbonsäure zu befreien, zuerst aus 50 procentiger Essigsäure, dann aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt und als fast weisses, krystallinisches Pulver erhalten. Aus stark verdünnter Essigsäure, aus der sie nur sehr langsam auskrystallisirt, scheidet sie sich in derben Krystallen ab.

Die Phenyl-i-triazoldicarbonsäure schmilzt in reinem Zustand bei 255—256°, wobei sie unter Aufschäumen in ihr Anhydrid übergeht, das bei 184° schmilzt. Wird sie einige Zeit mit Resorcin geschmolzen, so löst sich das Product in Ammoniak haltigem Wasser mit röthlich brauner Farbe und fluorescirt grün. Aus dieser Reaction und der oben angegebenen Anhydridbildung folgt, dass die Phenyl-i-triazoldicarbonsäure, wie ja auch zu erwarten war, eine Orthodicarbonsäure ist. Sie wurde nur in geringer Menge erhalten, so dass nur wenige Versuche mit ihr angestellt werden konnten.

I. 0,1284 Substanz gaben 0,2424 Kohlensäure und 0,0382 Wasser.

II. 0,1829 Substanz lieferten 29,0 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 11° und einem Druck von 724 mm.

Berechnet für $C_{10}H_7N_3O_4$		Gefunden	
C	51,5	C	51,5
H	3,0	H	3,3
N	18,0	N	18,2

Salze der Phenyl-i-triazoldicarbonsäure.

Das Silbersalz, das in kochendem Wasser etwas löslich ist und in dünnen Fäden krystallisirt, gab bei der Analyse folgende Resultate:

0,1450 Substanz gaben 0,0700 Silber.

Berechnet für $C_{10}H_5N_3O_4Ag_2$	Gefunden
Ag = 48,2 pCt.	Ag = 48,3

Das Kalksalz, in kaltem Wasser schwer, in kochendem etwas leichter löslich, krystallisirt in feinen Nadeln.

Das Cadmiumsalz ist auch in kochendem Wasser schwer löslich.

Dagegen sind Mangan- und Zinksalz auch in kaltem Wasser leicht löslich.

Die Methylphenyl-i-triazolmonocarbonsäure und die Phenyl-i-triazoldicarbonsäure unterscheiden sich in Bezug auf die Salze also besonders dadurch, dass das Zink- und das Mangansalz der ersteren schwer, der letzteren leicht löslich ist. Beide Salze eignen sich jedoch nicht zur Trennung, weil das der Dicarbonsäure stets mit auskrystallisirt. Kocht man dagegen das Gemenge der beiden Säuren mit Zinkoxyd aus, so geht die Dicarbonsäure grösstentheils in Lösung.

Im Gegensatz zum Orthoxylol, das durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu o-Toluylsäure oxydirt werden kann, geht diese Reaktion bei dem Dimethylphenyl-i-triazol selbst bei tagelangem Kochen nicht. Dagegen geht die Oxydation mit Permanganat auch in essigsaurer Lösung. Man erhält hierbei gute Ausbeuten, aber nur die bei 198° schmelzende Methylphenyl-i-triazolmonocarbonsäure.

Die Ausbeute bei der Oxydation von 20,0 Dimethylphenyl-i-triazol mit Permanganat in alkalischer Lösung betrug 10,0 Methylphenyl-i-triazolcarbonsäure und 2 gr Phenyl-i-triazoldicarbonsäure.

Um die Phenyl-i-triazoldicarbonsäure in grösserer Menge zu erhalten, wurde versucht, dieselbe durch Einwirkung von Nitrosophenylhydrazin auf Oxalessigester darzustellen. Sämmtliche Versuche verliefen jedoch resultatlos.

II. Methylaethyl-n-phenyl-iso-triazol.

1. Acetylhydrazoxim des Acetylpropionyls.

$$\begin{matrix} CH_3CH_2\cdot C & NO\cdot COCH_3 \\ \vdots & \\ CH_3\cdot C & N—NHC_6H_5 \end{matrix}$$

Das $\alpha\beta$-Hydrazoxim des Acetylpropionyls [1]), das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Methylaethylphenyl-i-triazols ist von H. von Pechmann und R. Otte [1]) dargestellt und näher beschrieben worden. Um zur Acetylverbindung zu gelangen, wurden je 60,0 gut getrocknetes Hydrazoxim auf die oben angegebene Weise mit Essigsäureanhydrid behandelt. Die Ausbeute war ebenfalls fast quantitativ. Ein Theil derselben wurde zur Analyse durch viermaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und hierdurch in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 147—148° erhalten.

Das Acetylhydrazoxim des Acetylpropionyls giebt für sich erhitzt neben Carbylamin und Anilin ebenfalls i-Triazol.

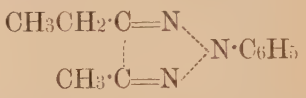
Die reine Verbindung gab folgende Analysen:

I. 0,1379 Substanz gaben 0,3183 Kohlensäure und 0,0880 Wasser.
II. 0,2110 Substanz lieferten 31,2 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 9,5° und einem Druck von 725 mm.

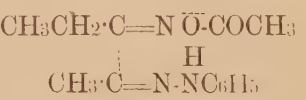
Berechnet für $C_{13}H_{17}N_3O_2$	Gefunden
C = 63,1 pCt.	C = 62,9 pCt.
H = 6,8 »	H = 7,0 »
N = 17,0 »	N = 17,1 »

[1]) Ber. XXII., 2118.

2. Methylaethyl-n-phenyl-iso-triazol.



Zur Darstellung des Methylaethylphenyl-i-triazols wurde das rohe graubraune Acetylhydrazoxim des Acetylpropionyls mit der 15fachen Menge Wasser gekocht. Nach 5 Stunden war sämmtliche Acetylverbindung flüssig geworden und damit die Reaction beendigt. Dieselbe verläuft wie beim Acetylhydrazoxim des Diacetyls, geht aber bedeutend schneller und ist der Zusatz von Soda beim Kochen nicht einmal nöthig.



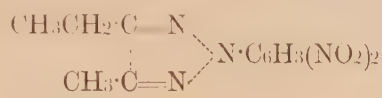
Das gebildete i-Triazol wurde mittelst Wasserdämpfen aus der Reaktionsflüssigkeit übergetrieben, wobei eine schwarzbraune Harzmasse in ziemlicher Menge zurückblieb. Dieselbe reagirte nicht mehr mit Essigsäureanhydrid und enthielt also kein Hydrazoxim mehr. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Methylaethylphenyl-i-triazol wurde ebenfalls durch Behandlung mit Permanganat gereinigt. Das nach mehrmaligem Fractioniren reine i-Triazol wurde als gelbliches Oel erhalten, das den eigenthümlichen Geruch der Phenyl-i-triazole besitzt und alle Eigenschaften derselben zeigt. Es siedet bei gewöhnlichem Luftdruck bei 270° unzersetzt und erstarrt, wie sich vorher annehmen liess, bedeutend niedriger als das Dimethylphenyl-i-triazol. Nur im Kältegemisch konnte es fest erhalten werden und schmolzen die Krystalle bereits wieder unter 0°. An Ausbeute wurden etwa 25 pCt. der Theorie erhalten.

Eine mittlere Fraction gab bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,1711 Substanz gaben 0,4430 Kohlensäure und 0,1088 Wasser.
II. 0,2098 Substanz lieferten 41,9 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 10° und einem Druck von 719 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{13}N_3$	Gefunden
C = 70,6 pCt.	C = 70,6 pCt.
H = 6,9 »	H = 7,0 »
N = 22,5 »	N = 22,9 »

3. Dinitromethylaethyl-n-phenyl-iso-triazol



Von dem Methylaethylphenyl-i-triazol wurde wie von dem Dimethylphenyl-i-triazol ein Nitroprodukt dargestellt. Es wurde, wie oben angegeben, verfahren und ebenfalls eine Dinitroverbindung erhalten, die nach dem Auswaschen mit Wasser viermal aus Alcohol umkrystallisirt wurde. Man erhält sie hierbei in gelblichweissen, glänzenden, bei 113° schmelzenden Blättchen.

I. 0,1679 Substanz gaben 0,2925 Kohlensäure und 0,0630 Wasser.
II. 0,2073 Substanz lieferten 46,0 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 11° und einem Druck von 724 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}N_5O_4$	Gefunden
C = 47,6 pCt.	C = 47,5 pCt.
H = 4,0 »	H = 4,1 »
N = 25,3 »	N = 25,5 »

4. Oxydation des Methylaethyl-n-phenyl-iso-triazol.

Um das Methylaethylphenyl-i-triazol auf sein Verhalten bei der Oxydation zu untersuchen, wurde es in derselben Weise wie das Dimethylphenyl-iso-triazol mit Permanganat behandelt. Die Oxydation ging bedeutend schneller und war in 4 – 5 Stunden beendigt. Bei der-

selben wurde fast nur die Methylphenyl-i-triazolmonocarbonsäure erhalten; die Phenyl-i-triazoldicarbonsäure war nur in sehr geringer Menge entstanden. Es wurde also genau wie bei dem Methylaethylbenzol die Aethylgruppe vom Permanganat zuerst angegriffen.

Die auf diese Weise erhaltene Säure schmolz ebenfalls bei 198° und gab bei der Analyse dieselben Resultate wie die aus den Dimethylphenyl-i-triazol dargestellte Methylcarbonsäure.

0,1248 Substanz gaben 0,2702 Kohlensäure und 0,0547 Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_9N_3O_2$	Gefunden
C = 59,1 pCt.	C = 59,0 pCt.
H = 4,4 »	H = 4,8 »

III. Isotriazol.

Ausgangsmaterial.

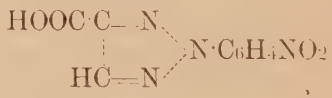
Wie bereits in der Einleitung angegeben, wurde die Phenylisotriazolcarbonsäure als Ausgangsmaterial zur Darstellung des i-Triazols gewählt. Die Säure wurde nach H. v. Pechmann und Jonas aus Acetondicarbonsäure dargestellt.[1])

Zwei Kilogramm Citronensäure wurden nach dem Verfahren von H. v. Pechmann in Acetondicarbonsäure übergeführt und deren Gehalt an reiner Säure durch Titration bestimmt. Da die Methode den gesammten Säuregehalt, Acetondicarbonsäure und Schwefelsäure, mit Phenolphtaleïn und dann die Mineralsäure mit Tropaeolin zu titriren sich als nicht genau erwies, so wurde in einer Portion, in der durch Abdampfen auf dem Wasserbad die organische Säure zerstört worden war, die Schwefelsäure und in einer anderen die gesammte Säure bestimmt. Es wurde ein Gehalt von 80,0 pCt. reiner Acetondicarbonsäure gefunden. In den 800,0 roher Säure waren somit 640,0 reine enthalten. Durch die berechnete Menge salpetrig saures Natron wurde die Acetondicarbonsäure in Portionen von je 50,0 in Dinitrosaceton umgewandelt und 400,0 Ausbeute erhalten. Dieselbe wurde in zwei Portionen in Alcohol gelöst und zu jeder 186,0 Phenylhydrazin zugesetzt. Da hierbei durch die Bildung des Hydrazons starke Erwärmung eintritt, die die Ausbeute

[1]) Jonas, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1890.

beeinträchtigt, so muss man zur Abkühlung in kaltes Wasser stellen. Etwa eine Stunde, nachdem die Reaction beendigt ist, wird dann das Dinitrosacetonhydrazon mit Wasser ausgefällt und gut getrocknet. Die Ausbeute, 700,0, wurde in Portionen von je 50,0 unter guter Abkühlung mit Essigsäureanhydrid behandelt und das Produkt zwei Tage mit Soda und dann so lange mit Natronlauge gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war. Hierdurch war der grösste Theil der Acetylverbindung des Dinitrosacetonhydrazons in Phenyl-i-triazolcarbonsäure, eine geringe Menge in das Oxim des Phenyl-i-triazaldehyds übergegangen. Letzteres wurde aus der kalten Lösung mit Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat zur Reinigung der Phenyl-i-triazolcarbonsäure mit Permanganat behandelt. Die hierauf unter Zusatz der zur Lösung des Braunsteins nöthigen Menge Bisulfit mit Schwefelsäure ausgefällte Säure betrug 450,0, das mit Kohlensäure ausgefällte Oxim 60,0.

1. Mononitro-n-phenyl-i-triazolcarbonsäure.



Zur Darstellung der Nitrophenyl-i-triazolcarbonsäure wurden 400,0 Phenyl-i-triazolcarbonsäure mit rauchender Salpetersäure behandelt. Je 100,0 des Ausgangsmaterials wurden in kleinen Portionen in 1000,0 rothe, rauchende Salpetersäure eingetragen. Nach einer halben Stunde wurde die Reactionsflüssigkeit stark abgekühlt und auf 2000,0 zerstossenes Eis gegossen. Die abgeschiedene Nitrosäure wurde gut abgesaugt und auf Thontellern getrocknet. Sie stellt auf diese Weise erhalten ein feines, schwach graubraunes Pulver dar. Die Ausbeute betrug 480,0. Giesst man die beim Nitriren erhaltene

Flüssigkeit statt auf Eis in Wasser, so löst sich in Folge der starken Erwärmung ein grosser Theil der Nitrosäure im Wasser und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Krystallen ab. Die so erhaltene Säure ist für die weitere Verarbeitung weniger geeignet.

Zur Analyse wurde ein Theil der Nitrophenyl-i-triazolcarbonsäure einmal unter Zusatz von etwas Thierkohle und dann noch einige Mal ohne dieselbe aus Eisessig umkrystallisirt und hierdurch in gelblichen Nadeln erhalten. Dieselben schmelzen bei 236° und sind, wie die Analysen ergaben, Mononitrosäure.

I. 0,1808 Substanz gaben 0,3064 Kohlensäure und 0,0442 Wasser.
II. 0,1825 Substanz lieferten 38,4 ccm Stickstoff
bei einer Temperatur von 11° und einem Druck von 718 mm.

Berechnet für $C_9H_6N_4O_4$		Gefunden	
C =	46,2 pCt.	C	46,2 pCt.
H	2,6 »	H	2,7 »
N	23,9 »	N	24,0 »

Die Mononitrophenyl-i-triazolcarbonsäure ist in heissem Alcohol und Eisessig leicht, in Aether, Chloroform und kochendem Wasser ziemlich leicht löslich.

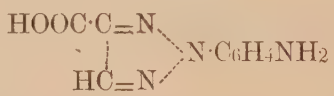
Salze der Mononitrophenyl-i-triazolcarbonsäure.

Löst man einige Decigramm der Säure in 5—10 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak auf und kocht das überschüssige Ammoniak weg, so erstarrt beim Erkalten die Lösung zu einer aus feinen langen Nadeln bestehenden Masse, die sich erst bei Zusatz von sehr viel Wasser löst.

Das Natrium- und das Kaliumsalz sind im Gegensatz zum Ammonsalz auch in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisiren aus concentrirten Lösungen in kurzen dünnen Nadeln aus. Das Ammonsalz giebt mit folgenden Salzen der Schwermetalle Niederschläge:

Kupfersulfat wird hellblau, Nickelsulfat blauweiss, Kobaltsulfat schmutzig roth, Sublimat gelatinös gefällt. Mit Blei-, Silber-, Cadmium-, Zink-, Quecksilberoxydul-, Mangan-, Calcium- und Bariumsalzen entstehen weisse unlösliche Niederschläge. Der gelatinöse Niederschlag mit Sublimat löst sich beim Kochen. Der Niederschlag mit Mercuronitrat ist käsig und wird beim Kochen pulvrig. Eisenchlorid giebt einen gelben, Ferrosulfat einen fast weissen, beim Kochen löslichen Niederschlag.

2. Amido-n-phenyl-i-triazolcarbonsäure.



Zur Darstellung wurden 450,0 der Nitrosäure verwendet. Je 110,0 wurden allmählich in eine Lösung von 350,0 Zinnchlorür in 500,0 rauchender Salzsäure eingetragen. Die Reaction wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbad eingeleitet und dann die Nitrosäure in solchen Zwischenräumen eingetragen, dass die Temperatur der Flüssigkeit sich langsam bis zum Sieden steigerte; andernfalls scheidet sich gegen das Ende der Reaction das salzsaure Salz der Amidophenyl-i-triazolcarbonsäure aus. Nach Beendigung der Reaction krystallisirte dasselbe beim Erkalten der Lösung in grossen Blättchen aus, so dass die ganze Flüssigkeit krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden gut abgesaugt, auf Thontellern möglichst von der anhängenden Flüssigkeit befreit, in Ammoniak gelöst, die ungelöst zurückbleibenden Zinnoxyde abfiltrirt und die Amidophenyl-i-triazolcarbonsäure mit Essigsäure ausgefällt. Sie schied sich hierbei als schmutzig weisses, sich schnell absetzendes Pulver aus, das gut abgesaugt und auf Thon-

tellern getrocknet wurde. Die Ausbeute an roher Amidophenyl-i-triazolcarbonsäure betrug 240,0.

Die rohe Säure konnte aus kochendem Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt werden. Auf diese Weise wurde sie jedoch, da sie sich beim Kochen ihrer Lösung färbt, nie rein erhalten. Um analysenreine Substanz zu erhalten, eignet sich am besten die Reinigung des Ammonsalzes. Dasselbe ist in starkem Ammoniak und in Alcohol schwer löslich. Nach sechsmaligem Umkrystallisiren aus Alcohol wurde das Ammonsalz als gelblich-weisse Nadeln erhalten, aus deren wässriger Lösung die Amidophenyl-i-triazolcarbonsäure mit Essigsäure als fast rein weisser Niederschlag ausfiel. Derselbe gab auf dem Thonteller getrocknet ein gelblich-weisses Pulver. Die zur Analyse bestimmte, gefällte, reine Amidosäure wurde zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, schliesslich mit Aether ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Um die noch anhängenden Spuren von Essigsäure zu entfernen, wurde die reine Säure nach kurzer Zeit auf dem Wasserbad erwärmt.

Eine mit reiner Amidosäure gemachte Verbrennung von 0,1920 Substanz gab 0,3716 Kohlensäure und 0,0682 Wasser.

Berechnet für $C_9H_8N_4O_2$.		Gefunden	
C	52,9 pCt.	C	52,8 pCt.
H	3,9 »	H	3,9 »

Die auf vorher angegebne Weise dargestellte Säure stellt ein schwach grauweisses Pulver dar, das bei 250° unter Schwärzung schmilzt, in kochender nicht zu concentrirter Essigsäure und in heissem, etwas verdünnten Alcohol leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Dagegen ist sie in Aether und Chloroform nur sehr wenig löslich. Aus verdünnter Essigsäure oder aus verdünntem Alcohol krystallisirt sie in dünnen Nadeln aus, aus kochendem Wasser dagegen stets als moosartige Krystallmassen.

Die kalte wässrige Lösung der Amidophenyl-i-triazolcarbonsäure wird durch Chlorkalklösung zuerst schmutzig braunroth gefärbt; bei weiterem Zusatz scheidet sich ein gelber, flockiger Körper ab. Derselbe wurde auch später bei der Oxydation der Amido-phenyl-i-triazolcarbonsäure mit Permanganat erhalten. Die Chlorkalklösung oxydirt die Amidosäure zu Triazolcarbonsäure, wobei sich das gelbe Nebenproduct abscheidet.

Salze der Amido-n-phenyl-i-triazolcarbonsäure.

Das Ammonsalz ist wie bereits oben angegeben, leicht in Wasser, aber in viel überschüssigem Ammoniak oder Alkohol schwer löslich. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt das Salz in langen, flachen Nadeln aus.

Das Kalksalz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in glänzenden Nadeln.

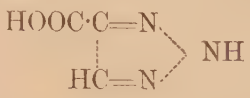
Das Bariumsalz, in kaltem Wasser schwer löslich, scheidet sich in Warzen ab.

Das Mangansalz ist ziemlich leicht löslich und scheidet sich aus dem Gemisch von Manganchlorür und Ammonsalzlösung der Amidosäure nach längerem Stehen als feine verfilzte Nadeln aus.

Blei-, Cadmium-, Zink-, Quecksilberoxydul-, Quecksilberoxyd- und Silbersalze werden als weisse unlösliche Niederschläge gefällt.

Kupfersulfat gibt einen schmutzig grünen, Nickelsulfat einen grünlich blauen und Kobaltsulfat einen schmutzig rothen Niederschlag. Die beiden letzteren sind in kochendem Wasser etwas löslich, das Kobaltsalz scheidet sich amorph, das Nickelsalz in krystallinischen Warzen ab. Eisenchlorid gibt einen braunen Niederschlag, ebenso Ferrosulfat, aber erst nach längerem Stehen.

3. Isotriazolcarbonsäure



Oxydirt man Amidophenyl-i-triazolcarborsäure mit Chlorkalk, oder mit Permanganat in alkalischer oder schwach saurer Lösung, so entsteht neben einem gelben Nebenproduct i-Triazolcarbonsäure.

Die Oxydation der Amidosäure wurde in Portionen von je 80,0 vorgenommen. Die Säure wurde in einem Kolben von etwa 5 Liter Inhalt in Natronlauge und etwas Wasser gelöst und so lange eine concentrirte Permanganatlösung zugesetzt, bis die Flüssigkeit dauernd roth gefärbt war. Dann wurde ein grosser Ueberschuss von Natronlauge zugegeben, wodurch meist wieder Entfärbung eintrat. Hierauf wurde auf dem Wasserbad erwärmt und so lange Permanganat zugesetzt, bis auch bei weiterem Zugiessen von Natronlauge die Flüssigkeit intensiv roth blieb. Ein Ueberschuss von Natronlauge muss stets vorhanden sein, weil die aus dem Permanganat entstehende Kalilauge nicht genügt, die Lösung alkalisch zu halten.

Nachdem das überschüssige Permanganat mit Alcohol aus der Flüssigkeit entfernt worden war, wurde die braune Lösung abcolirt und der Braunstein noch einmal mit Wasser ausgekocht. Die beiden vereinigten und hierauf filtrirten Flüssigkeiten wurden zur Hälfte eingedampft, mit Essigsäure angesäuert und die bei der Oxydation als Nebenproduct entstandene Oxalsäure mit Chlorcalcium ausgefällt, wobei ein grosser Theil der Verunreinigungen mit ausfiel. Ein all zu starkes Eindampfen vor dem Ausfällen der Oxalsäure ist zu vermeiden, da sonst i-triazolcarbonsaurer Kalk mit aus-

krystallisirt. Nach dem Erkalten wurde von dem Calciumoxalat abfiltrirt und zu dem Filtrat solange Kupferacetatlösung zugesetzt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit schwach blau gefärbt war. Nach eintägigem Absetzen wurde der Niederschlag von i-triazolcarbonsaurem Kupfer abfiltrirt, gut ausgewaschen, in geräumige Flaschen gespühlt, durch tüchtiges Schütteln möglichst fein in Wasser vertheilt und bei einer Temperatur von 40—50° mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Abdampfen des Filtrats schied sich die i-Triazolcarbonsäure als graue krystallinische Masse ab. Die Mutterlaugen, die noch ziemliche Mengen aber sehr unreiner i-Triazolcarbonsäure enthielten, wurden vereinigt und nochmals mit Permanganat oxydirt. Ausbeute 50,0.

In den verschiedenen Mutterlaugen von der Darstellung der Amidophenyl-i-triazolcarbonsäure waren von dieser noch ziemliche Quantitäten enthalten. Um dieselbe zu verwerthen, wurde folgendes Verfahren eingeschlagen. Sämmtliche Mutterlaugen wurden vereinigt, mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzt, zum Sieden erhitzt und das abgeschiedene Zinnoxyd und Oxydul durch Abcoliren entfernt. Dann wurde die Flüssigkeit stark alkalisch gemacht, mit Permanganat oxydirt und, wie oben angegeben, weiter verfahren. Aus den Mutterlaugen wurde auf diese Weise noch 15,0 i-Triazolcarbonsäure erhalten.

Bei der Behandlung des bei der Oxydation entstandenen Braunsteins mit schwefliger Säure blieb ein bei der Oxydation als Nebenproduct gebildeter gelber, flockiger Körper zurück. Es war derselbe Körper, der, wie bereits oben erwähnt, bei der Behandlung der Amidosäure mit Chlorkalklösung entsteht. Derselbe war in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löslich nur in concentrirter Schwefelsäure und in geschmolzenem Phtalsäureanhydrid. Aus der Lösung in

concentrirter Schwefelsäure wurde er durch Wasser wieder unverändert abgeschieden, aus Phtalsäureanhydrid schied er sich in feinen Nadeln ab. Destillirt gab er einen rothen Körper, der sich wie ein Azokörper verhielt. Reducirt wurde die gelbe Verbindung wieder in die Amidophenyl-i-triazolcarbonsäure übergeführt. Das gelbe Nebenproduct, allem Anschein nach also ein Azoxykörper, wurde nicht weiter untersucht, sondern die ganze Menge etwa 70,0 zu Amidophenyl-i-triazolcarbonsäure reducirt.

Da anzunehmen war, dass die Bildung des gelben Körpers durch die Oxydation in alkalischer Lösung bedingt sei, so wurde die wieder zurückgewonnene Amidosäure in schwach salpetersaurer Lösung bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur mit Permanganat oxydirt. Es entstand jedoch abermals das Nebenproduct und zwar annähernd in demselben Verhältniss wie bei der Oxydation in alkalischer Lösung. Es werden etwa zwei Drittel der Amidosäure zu Triazolcarbonsäure, das letzte Drittel zu dem Nebenproduct oxydirt. Bei der Oxydation der wieder zurückgewonnenen Amidosäure wurden noch 15,0 i-Triazolcarbonsäure erhalten. Dieselbe war jedoch reiner als die durch Behandlung mit Permanganat in alkalischer Lösung dargestellte.

Die gesammte Ausbeute an roher i-Triazolcarbonsäure betrug etwa 80,0. Dieselbe wurde zur Reinigung in kochendem Wasser gelöst, etwas Thierkohle zugesetzt und unter öfterem Umschütteln einen Tag auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der abfiltrirten heissen Lösung schied sich die reine iso-Triazolcarbonsäure beim Erkalten als rein weisses, krystallinisches, grobes Pulver ab. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 70,0. Durch wiederholtes Auskochen der Thierkohle wurden noch fünf Gramm einer zwar weissen, aber nicht ganz reinen Säure erhalten. Rechnet man von den angewandten

400,0 Phenyl-i-triazolcarbonsäure, so beträgt die Ausbeute an reiner Isotriazolcarbonsäure 17,5% des Ausgangsmaterials oder 30% der Theorie.

Die Isotriazolcarbonsäure schmeckt ziemlich sauer, ist in kochendem Wasser leicht löslich, ebenso in verdünntem heissem Alcohol und in verdünnter heisser Essigsäure. Aus beiden letzteren Lösungsmitteln scheidet sie sich aus nicht zu concentrirten Lösungen nur sehr langsam und dann meist in Krystallen ab. Die Säure ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig. In schwach schwefel- oder schwach salpetersaurer Lösung wird sie selbst bei Wasserbadtemperatur von Permanganat nur langsam angegriffen. Mit rauchender Salpetersäure kann sie, ohne dass sie verändert wird, gekocht werden. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 211°, wenige Grad weiter erwärmt, beginnt sie zu schäumen und zerfällt. in Kohlensäure und Isotriazol. Die unreine Säure schmilzt beim Erwärmen nicht, sondern bläht sich zu einer schwammigen Masse auf und gibt kein i-Triazol.

In Salzsäure löst sich die i-Triazolcarbonsäure etwas leichter als in Wasser, dagegen scheidet sich nie das salzsaure Salz, sondern stets die freie Säure ab, selbst bei Gegenwart von viel Salzsäure.

I. 02358 Isotriazolcarbonsäure gaben 0,2750 Kohlensäure und 0,0573 Wasser.

II. 0,1457 Substanz lieferten 48,4 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 13,5° und einem Druck von 714 mm.

Berechnet für $C_3H_3N_3O_2$		Gefunden	
C	31,9 pCt.	C	31,8 pCt.
H	2,6 »	H	2,7 »
N	37,2 »	N	37,3 »

Salze der Isotriazolcarbonsäure:

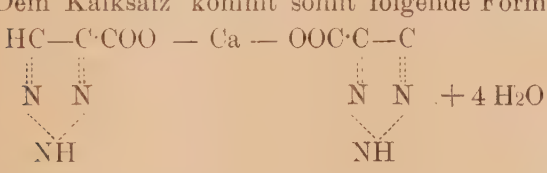
Das Natrium und das Kaliumsalz der Isotriazolcarbonsäure sind in Wasser sehr leicht löslich und scheiden sich in Warzen ab, die aus feinen Nadeln bestehen; ebenso verhält sich das Ammonsalz.

Das Kalksalz ist nur in viel kaltem Wasser löslich, dagegen leicht in kochendem und krystallisirt in gut ausgebildeten Prismen. Es wurde näher untersucht und gab folgende Resultate:

I. 0,4915 Substanz verloren bei 120° getrocknet 0,1053 Wasser.
II. 0,2150 Substanz gaben mit concentrirter Schwefelsäure zur Trockne abgedampft und geglüht 0,0920 Calciumsulfat.

Berechnet für $(C_2H_2N_3COO)_2Ca + 4H_2O$		Gefunden	
Ca	11,9 pCt.	Ca	12,1 pCt.
H_2O	21,4 »	H_2O	21,4 »

Dem Kalksalz kommt somit folgende Formel zu:



Das Bariumsalz verhält sich ähnlich dem Kalksalz, es krystallisirt jedoch nicht so gut.

Mit Blei-, Zink-, Cadmium-, Queksilberoxydul und Ferrosalzen erhält man mit dem Ammonsalz der Isotriazolcarbonsäure weisse pulvrige, auch in kochendem Wasser unlösliche Niederschläge. Mit Silbernitrat fällt das isotriazolcarbonsaure Silber als weisser, flockiger Niederschlag aus, der beim Trocknen, selbst nach Auswaschen mit Alcohol und Aether, hornartige Massen giebt, die sich in verdünnter Salpetersäure nur sehr schwer lösen. Frisch gefällt löst sich das Silbersalz leicht in Ammoniak. Zu Analysen konnte das Salz nicht verwendet werden, da es nie rein genug erhalten wurde.

Das Mangansalz fällt gelatinös aus und wird beim Erwärmen pulvrig.

Sublimat giebt ebenfalls einer gelatinösen, beim Erwärmen jedoch löslichen Niederschlag. Nickelsulfat gibt einen blauweissen, Kobaltsulfat einen schmutzig rothen, Kupfersulfat einen schön blauen, und Ferrichlorid einen braunrothen Niederschlag.

Beim Erhitzen der trockenen Salze der Isotriazolcarbonsäure tritt meist auf einmal durch die ganze Masse Zersetzung ein, sodass einige, besonders das Silbersalz, beim Erwärmen explodiren.

Die freie Säure giebt mit folgenden Salzen Niederschläge, und zwar mit Kupfersulfat, Silber- und Mercuronitrat sofort. Kobaltsulfatlösung, mit der kalten, gesättigten Lösung der Isotriazolcarbonsäure vermischt, scheidet nach einiger Zeit feine kurze Nadeln ab.

4. Isotriazol.

Wie bereits oben angegeben, zerfällt die reine Isotriazolcarbonsäure beim Erhitzen glatt in überdestillirendes, freies i-Triazol und in Kohlensäure.

Zur Darstellung des Isotriazols wurden 40,0 reine Säure bei 120°—130° vollständig getrocknet und in Portionen von je 10,0 aus einem Fractionskolben im Schwefelsäurebad überdestillirt. Nachdem die Schwefelsäure die Temperatur von 230° erreicht hatte, begann die Isotriazolcarbonsäure zu schmelzen und auch sofort zu schäumen. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung destillirte das Isotriazol gleichmässig über und war vollständig übergegangen, als die Temperatur der Schwefelsäure auf 240° gestiegen war. Die Aus-

beute war fast quantitativ; es war nur sehr wenig einer braunen Masse in dem Kolben zurückgeblieben.

Da bei der Destillation immer etwas Isotriazolcarbonsäure mit übergerissen wird, so muss man noch mehrmals destilliren. Die Hauptmenge geht hierbei constant zwischen 203° — 204° bei 715 mm Druck über. Es ist nicht rathsam, das Isotriazol über freier Flamme überzudestilliren, da man hierbei Gefahr läuft, dass, besonders gegen das Ende der Operation, Explosion eintritt. Werden nämlich die Isotriazoldämpfe etwas über die Siedetemperatur des Isotriazols erhitzt, so zerfallen sie, wie andere stickstoffreiche Substanzen, unter heftiger Gasentwicklung, oft schon bei 245°.

Das reine Isotriazol ist eine klare, ölig-dicke, farblose Flüssigkeit von schwach alkaloidartigem Geruch. Sie besitzt anfangs süsslichen, nachher widerlichen Geschmack und ist mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Der Siedepunkt liegt, wie schon oben angegeben, bei 203° — 204°. Kühlt man Isotriazol ab, so wird es sehr dickflüssig und erstarrt etwas unter 0° zu einer strahligen, krystallinischen Masse, die bei 22,5° wieder schmilzt. Kühlt man das theilweise wieder flüssig gewordene Isotriazol ab, so beginnt es bei 22,5° wieder zu erstarren.

Die Dampfdichte des Isotriazols wurde nach dem Verfahren von A. W. Hofmann in der Barometerleere bei der Temperatur des siedenden Anilins bestimmt und gab folgendes Resultat:

0,0796 Isotriazol gaben bei 712 mm Druck 121,0 ccm Gas, wobei dasselbe noch unter einem Druck von 284 mm bei einer Temperatur von 182° stand. 284 mm Druck bei 182° 275 mm bei 0°.

Berechnet für $C_2H_3N_3$	Gefunden
Dichte = 2,396	D = 2,334
Molekulargew. = 69	M = 67,18

Analyse:

I. 0,3143 Substanz gaben 0,4018 Kohlensäure und 0,1253 Wasser.

II. 0,0712 Substanz lieferten 39,1 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 13,5° und bei 707 mm Druck.

Berechnet für $C_2H_3N_3$		Gefunden	
C	34,8 pCt.	C	34,8 pCt.
H	4,3 »	H	4,4 »
N	60,9 »	N	61,1 »

Seinem Charakter nach ist das Isotriazol sowohl eine schwache Basis wie auch eine schwache Säure. Gegen Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze verhält es sich dagegen wie eine starke Säure. Auf Lackmus- oder Curcumapapier wirkt das Isotriazol nicht ein. Kocht man es mit Calciumhydroxyd, so löst es dasselbe auf. Aus dieser Lösung fällt jedoch sämmtlicher Kalk wieder durch Einleiten von Kohlensäure aus. Aus einer Lösung von Isotriazol in trockenem Aether scheidet Natrium unter Wasserstoffentwicklung i-Triazolnatrium aus, das jedoch durch Wasser schon wieder zersetzt wird.

Salze.

Versetzt man die Lösung von neutralem Silbernitrat mit Isotriazollösung, so fällt ein weisser sich schnell absetzender, in Ammoniak unlöslicher Niederschlag aus die überstehende Flüssigkeit reagirt stark sauer. Kocht man den abfiltrirten Niederschlag noch einmal mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak aus, so ist alle Salpetersäure aus dem schwach grauweissen Körper verschwunden, und man hat reines Isotriazolsilber. Kocht man nur mit Wasser aus, so gibt der Niederschlag selbst nach wiederholtem Auswaschen noch eine geringe Salpetersäurereaction, was jedoch nicht verhindert, dass die Analysen auf Isotriazolsilber gut stimmen.

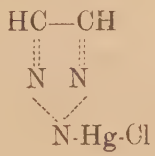
Das Isotriazolsilber ist in Wasser und Ammoniak unlöslich, löst sich dagegen leicht in kochendem Wasser bei Gegenwart von auch nur wenig Salpetersäure auf und scheidet sich beim Erkalten als amorphes Pulver ab. Trockenes Isotriazolsilber verpufft beim Erhitzen ziemlich heftig, wobei Geruch nach Cyan auftritt.

I. 0,2118 Isotriazolsilber gaben 0,1730 Chlorsilber.
II. 0,2305 Substanz gaben 0,1878 Chlorsilber.

Berechnet für $C_2H_2N_3Ag$.		Gefunden	
Ag.	61,4%	I. Ag	61,5
		II. Ag	61,5

Im Gegensatz zum Isotriazolsilber löst sich, wie bereits oben angegeben, das isotriazolcarbonsaure Silber leicht in Ammoniak. Es scheint also in der Isotriazolcarbonsäure der Imidwasserstoff nicht durch Silber ersetzt zu werden, da die hierbei entstehende Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls, wie das Isotriazolsilber in Ammoniak unlöslich sein würde.

Sublimatlösung mit Isotriazol versetzt, gibt ebenfalls einen dichten, weissen Niederschlag, wobei die überstehende Flüssigkeit stark sauer reagirt. Erhitzt man nach dem Fällen, so löst sich der Niederschlag wieder auf und scheidet sich beim langsamen Erkalten in flachen, glänzenden Nadeln aus. Filtrirt man den Niederschlag jedoch ab und wäscht ihn aus, so löst er sich nicht mehr in kochendem Wasser, sondern erst, wieder bei Zusatz von etwas Salzsäure. Der gut ausgewaschene Niederschlag hat, wie die Analysen ergaben, folgende Zusammensetzung:



I. 0,3450 Substanz gaben 0,2654 Schwefelquecksilber.
II. 0,1761 Substanz gaben 0,1359 Schwefelquecksilber.
III. 0,2447 Substanz gaben nach der Methode von Carius. 0,1158 Chlorsilber.

Berechnet für $C_2H_2N_3HgCl$		Gefunden	
Hg	66,0 pCt.	Hg I	66,0
Cl	11,7	II	66,2
		Cl	11,7

Das Isotriazolquecksilberchlorid explodirt beim Erhitzen nicht, sondern verhält sich hierbei wie das Rhodanquecksilber. Es bläht sich wie dieses stark auf und hinterlässt eine grau-braune, voluminöse Masse, die mit Kalium erhitzt Cyankalium gibt.

Eine nicht zu verdünnte Isotriazollösung gibt mit concentrirter Kupfersulfatlösung einen schmutzig-blauen, gequollenen Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz von Kupfersulfat zu einer ziemlich intensiv blauen Flüssigkeit löst. Erwärmt man dieselbe, so fällt ein weissblauer Niederschlag aus und die überstehende Flüssigkeit reagirt stark sauer. Derselbe Niederschlag entsteht von selbst, wenn man die blaue Lösung bei 10—12° einen bis zwei Tage, bei etwa 20° einige Stunden stehen lässt. Mit concentrirter Kupferacetatlösung gibt wässeriges Isotriazol ebenfalls einen gequollenen, blauen Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Acetat mit intensiv blauer, dem ammoniakalischen Kupfer ähnlicher Farbe löst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Kochen nur langsam und erst bei sehr langem Stehen wenig Niederschlag aus. In Isotriazollösung ist Kupferhydroxyd unlöslich.

Salze des Isotriazols.

Das Isotriazol bildet nur mit den stärksten Säuren Salze. Löst man etwas Isotriazol in Aether und setzt alcoholische Salzsäure zu, so fällt das salzsaure Salz

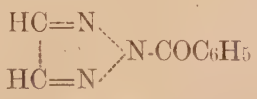
als weisser Niederschlag aus. Etwas Isotriazol mit wenig rauchender Salzsäure versetzt und einige Minuten auf dem Wasserbad eingedampft, giebt beim Erkalten eine strahlige, krystallinische Masse, die auf dem Wasserbad erwärmt, dissociirt und sich verflüchtigt. Das salzsaure Isotriazol lässt sich bei Anwendung von Vorsicht sublimiren und wird hierbei als stark glänzende Blättchen erhalten, die intensiv nach Salzsäure schmecken. Zur Isolirung des zur Analyse bestimmten Hydrochlorats wurde Isotriazol in trockenem Aether gelöst und trockene Salzsäure eingeleitet. Das ausgeschiedene Salz gab, nachdem es zwei Tage über Aetzkali gestanden hatte, bei der Analyse folgende Resultate:

0,1883 Substanz gaben 0,2563 Chlorsilber.

Berechnet für $C_2H_3N_3HCl$		Gefunden	
HCl	34,6 pCt.	HCl	34,6 pCt.

Beim Abdampfen von salzsaurem Isotriazol mit Platinchlorid erhält man das Platindoppelsalz in deutlich ausgebildeten, aber sehr kleinen Oktaëdern, die man nur bei sehr starker Vergrösserung sieht. Bei Zusatz von Wasser wird dieses Doppelsalz schon wieder zersetzt.

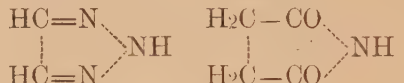
5. Benzoyl-Isotriazol.



Die Bildungsweise des Isotriazols, sowie seine Fähigkeit, Salze zu bilden, drängen zu der Annahme, dass, wie auch in den gegebenen Formeln ausgedrückt, in demselben eine Imidgruppe enthalten ist. Der Umstand, dass Natrium mit Isotriazol Wasserstoff entwickelt, deutet ebenfalls auf die Gegenwart einer Imidgruppe hin.

Merkwürdiger Weise zeigt das Isotriazol trotzdem nicht die für eine secundäre Basis typische Reaction,

unter Einwirkung von salpetriger Säure ein Nitrosamin zu liefern. Indess erklärt sich dieses Verhalten zur Genüge aus dem sauren Charakter der Verbindung. Sie erinnert in dieser Beziehung an gewisse Säureimide, z. B. an das ähnlich zusammengesetzte Succinimid, das ebensowenig ein Nitrosamin giebt.



Es kann daher nicht überraschen, dass die Isotriazolcarbonsäure ebenfalls kein Nitrosamin liefert.

Dagegen ist durch die Bildung von Säurederivaten des Isotriazols das Vorhandensein einer Imidgruppe wohl zweifellos erwiesen. Es wurde das Acetyl- und das Benzoyl-i-triazol erhalten.

Die Acetylverbindung, eine farblose Flüssigkeit, entsteht, wenn man Isotriazol einige Zeit mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid erwärmt. Die vollständige Isolirung des Acetyl-i-triazols durch Fractionirung ist nur schwierig zu bewerkstelligen. Da es in Wasser löslich ist, so kann es auf diese Weise von dem Essigsäureanhydrid nicht getrennt werden. Es wurde, da das Benzoyl-i-triazol ziemlich leicht rein zu erhalten ist, nicht weiter versucht die Acetylverbindung analysenrein zu gewinnen. Dass sich dieselbe thatsächlich gebildet hatte, war daran zu erkennen, dass die wässerige Lösung des Reaktionsproduktes, welches durch Fractioniren von der grössten Menge des Essigsäureanhydrids befreit war, nach schwachem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat kein Isotriazolsilber gab, wohl aber nach kurzem Erwärmen mit Natronlauge und Ansäuren mit Salpetersäure. Das Acetyl-i-triazol entsteht ebenfalls beim Kochen von Isotriazolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid, wobei Kohlensäure abgespalten wird.

Das Benzoyl-i-triazol war, wie bereits oben angegeben, verhältnissmässig leicht rein zu erhalten. Es entsteht sowohl bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Aether auf Isotriazolsilber oder Isotriazolnatrium, wie beim anhaltenden Schütteln einer nicht zu verdünnten wässerigen Isotriazollösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge oder Soda. Es wurde je 1 gr Isotriazol in 15 ccm Wasser gelöst, erst 5 ccm zehnprocentige Natronlauge, dann 2 ccm Benzoylchlorid zugesetzt und so lange geschüttelt, bis dasselbe fast vollständig verschwunden war. Hierbei scheidet sich das Benzoyl-i-triazol als weisse, krystallinische Masse ab. Aus dem Filtrat wurde mit Natronlauge und Benzoylchlorid noch eine zweite Ausbeute erhalten.

Die Benzoylverbindung wurde aus einem Gemenge von Chloroform und Aether umkrystallisirt und hierbei in schönen, glänzenden Kryställchen erhalten, die bei 100° schmelzen. Beim Umkrystallisiren ist Alcohol zu vermeiden, da sich bei Gegenwart desselben etwas sofort an dem Geruch erkenntlichen Benzoësäureaethylester bildet, der den Krystallen fest anhaftet.

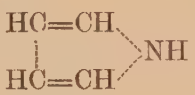
0,1974 Benzoyl-i-triazol gaben 0,4517 Kohlensäure u. 0,0722 Wasser.

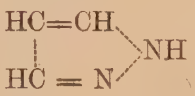
Berechnet für $C_9H_7N_3O$		Gefunden	
C	62,4 pCt.	C	62,4 pCt.
H	4,0 »	H	4,1 »

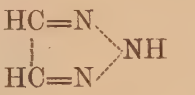
Die Benzoylverbindung mit etwas Natronlauge erwärmt giebt wieder freies i-Triazol, das nach schwachem Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure und Abfiltriren der ausgeschiedenen Benzoësäure mit Silbernitrat als Isotriazolsilber ausfällt.

Zum Schluss soll noch darauf hingewiesen werden, dass nun mit Ausnahme des nur in Form von Derivaten bekannten Tetrazols Vertreter sämmtlicher fünfgliedriger Kohlenstoff-Stickstoffketten, in welchen die Stickstoffe, insofern sie mehr wie einen solchen enthalten, neben einander stehen, bekannt sind.

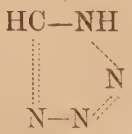
Es sind dies:

Pyrrol  Siedepunkt 131°,

Pyrazol  Siedepunkt 187°,

Isotriazol  Siedepunkt 204°.

Ein Vertreter der letzten Glieder dieser Gruppe, das den Bladin'schen Körpern zu Grunde liegende Tetrazol



wird voraussichtlich in derselben Weise wie das Isotriazol aus dem Phenyltetrazol dargestellt werden können.